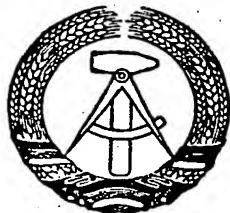


Deutsche
D mokratisch
Republik



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT 99 556

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 17.08.70
(WP C 07 c / 149 546)

Priorität: —

Int. Cl.:
C 07 c, 3/18

Kl.:
12 c, 1/06

Ausgabetag: 12.08.73

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder: Mix, Dr. Hermann;
Kurras, Dr. Erhard;
Wilcke, Dr. Friedrich-Wilhelm;
Reihsig, Dr. Jonathan;
Schulz, Dipl.-Chem. Wolfgang;
Fuhrmann, Dr. Hans;
Grassert, Dr. Ingrid;
Fuchs, Dipl.-Chem. Wilfried;
Meißner, Dipl.-Chem. Jochen

Inhaber:

Verfahren zur Oligomerisation und Cooligomerisation von
Olefinen

99 556

30 Seiten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisation und Cooligomerisation von Olefinen in Gegenwart von Komplexverbindungen des Nickels in homogener Phase.

Alkene finden in der organischen Chemie vielseitige Verwendung. Sie sind beispielsweise Ausgangsprodukte für polymere Stoffe, wie Plaste und Elaste, und dienen u.a. zur Herstellung von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln, Weichmachern und Schmierstoffen.

Ferner ist bekannt, daß sich niedere Monoalkene mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus $\tilde{\eta}$ -Allyl-nickelhalogenidkomplexen, Lewissäuren und gegebenenfalls Lewisbasen oligomerisieren lassen.

Nachteilig dabei ist, daß die $\tilde{\eta}$ -Allyl-nickelhalogenid-Katalysatorkomponente schwierig zugänglich, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und umständlich zu handhaben ist (1 a - c).

Ferner ist bekannt, daß man durch Reduktion von Nickelsalzen organischer Säuren (2 a - e) oder Nickelkomplexen (3 a + b und 4 a - c), z.B. Nickel(II)-acetylacetonat, mit halogenhaltigen aluminiumorganischen Verbindungen und gegebenenfalls unter Zusatz von tertiären Phosphinen zu löslichen Katalysatorsystemen gelangt, die niedere Alkene, insbes. Äthylen und

Propen, zu dimerisieren vermögen, wobei in Gegenwart stark basischer Phosphine vorzugsweise 2,3-Dimethylbutene entstehen.

Der katalytisch aktive Komplex dieser Systeme ist relativ instabil und zeigt daher nur eine verhältnismäßig geringe Lebensdauer. Außerdem wird die Handhabung dieser Katalysatorsysteme durch die Luftempfindlichkeit der stark basischen Phosphine erschwert. Die Möglichkeiten zur Erhöhung der Katalysatorselektivität hinsichtlich des Dimerisats sind begrenzt, da die Phosphine nur im beschränkten Ausmaß variiert werden können.

Bei weiteren vorbeschriebenen Katalysatorsystemen werden vorgefertigte Phosphin-Nickel(II)-halogenid- oder Phosphin-Nickel(0)-Komplexe verwendet. Mit dem Einsatz dieser Katalysatorsysteme wird das Ziel verfolgt, höhere Dimerenausbeuten mit einer gesteigerten Selektivität bezüglich der 2-Methylpenten- oder 2,3-Dimethylbutenbildung zu erreichen (5 a - l).

Die Herstellung der Komplexe ist wegen der zumeist empfindlichen Phosphinkomponente nicht immer einfach und oft mit schlechten Ausbeuten verknüpft. Ihre Beständigkeit an der Atmosphäre und damit ihre Aufbewahrungsmöglichkeiten sind begrenzt. Hinsichtlich der katalytischen Aktivität stellen sie in den über-

wiegenden Fällen keinen Fortschritt gegenüber o.g.
Katalysatorsystemen dar.

Schließlich ist noch bekannt, daß man, um den Anteil
an linear verknüpftem Dimerisat zu erhöhen, entweder
mit halogenfreien Nickelkomplex-Verbindungen und
Lewissäuren oder mit Nickel(II)-Komplexen, in denen
die Liganden elektronenanziehende Substituenten
enthalten müssen, in reinen aromatischen oder ali-
phatischen Lösungsmitteln arbeitet (6 a - g). Dabei
müssen Temperaturen über 40°C und Drücke bis zu
50 atm angewendet werden. Trotz langer Reaktionszeiten
bleiben die Umsätze, die stets größere Anteile an
höherem Oligomerisat enthalten, unbefriedigend.

Im Ergebnis zeigen alle für die Oligomerisation und
Cooligomerisation eingesetzten Katalysatorsysteme,
daß man, um annehmbare Umsätze und hohe Ausbeuten
an Dimeren zu erzielen, Phosphine als Lewisbasen zu-
mischen muß. Es kommt hinzu, daß bei der Propendi-
merisierung mit Hilfe der Lewisbasen, d.h. mit teil-
weise kostspieligen Phosphinen, dabei nur eine Selek-
tivität bezüglich der Anteile an Methylpentenen einer-
seits und an Dimethylbutenen andererseits erreicht
wird, jedoch die Menge des linear verknüpften Produkts
gering ist.

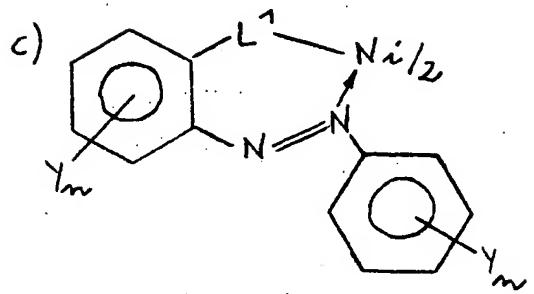
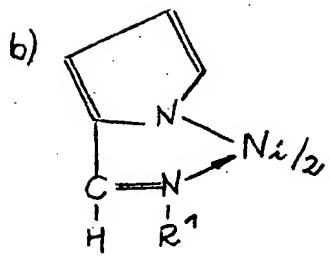
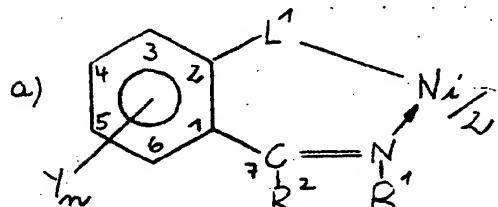
Zweck der Erfindung ist es, die geschilderten Nach-
teile der bekannten Verfahren zu vermeiden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oligomerisation und Cooligomerisation von Olefinen zu entwickeln, wobei ein Katalysatorsystem mit hoher Aktivität und großer Stabilität Verwendung finden soll, das in seiner Herstellung billig und einfach zu handhaben ist.

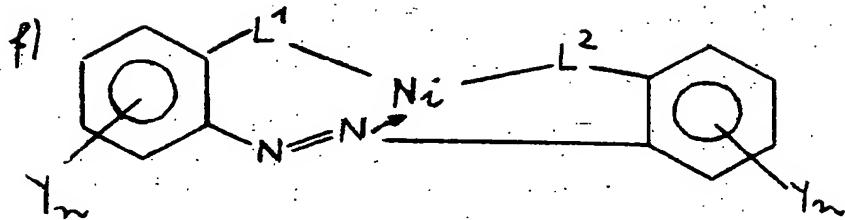
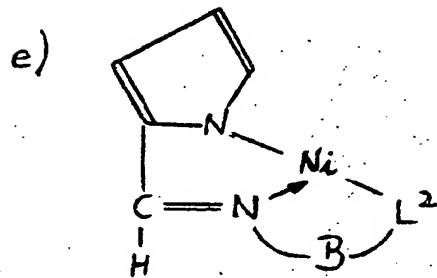
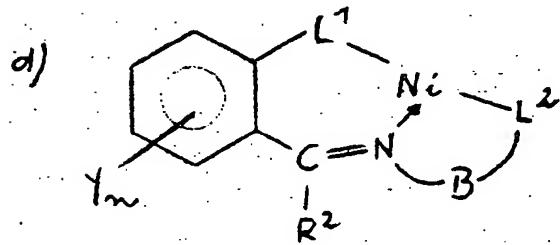
Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Oligomerisation und Cooligomerisation von Olefinen in einem unpolaren oder schwach polaren Lösungsmittel in Gegenwart von Komplexverbindungen des Nickels und halogenhaltigen aluminiumorganischen Verbindungen in homogener Phase erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Monoalkene mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen und Cycloalkene mit mindestens 5 C-Atomen oder Gemischen dieser Alkene in Gegenwart von zwei-, drei- oder vierzähligen Nickel(II)-chelaten, in denen eine oder zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms durch einen Iminostickstoff besetzt und weitere Ligandenatome Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon sind, umsetzt, wobei das Atomverhältnis von Nickel aus dem Chelat zum Aluminium aus der Lewissäure 1 : 2 bis 1 : 100 beträgt, und die Umsetzung bei Temperaturen von -50 bis +100°C und bei einem Druck von 1 bis 40 atm durchgeführt wird.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Nickel(II)-chelaten durchgeführt, die folgendermaßen aufgebaut sein können.

I: Nickel(II)-chelate mit zweizähnigen Liganden

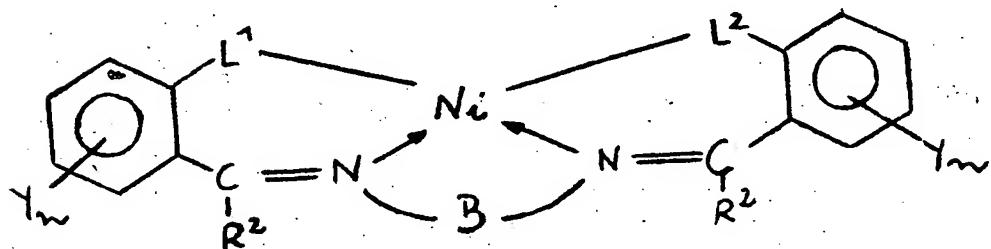


III: Nickel(II)-chelat mit dreizähnigem Liganden

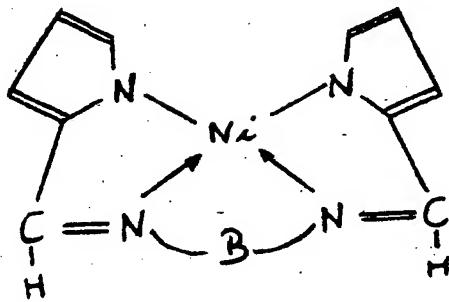


III: Nickel(II)-chelat mit vierzähligem Liganden

g)



h)



In den Formeln a - h bedeuten:

Y = Wasserstoffatom, Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen,
 Aryl-, 3,4- oder 4,5- oder 5,6-Benzo- bzw. Pyri-
 dino-, Hydroxyl-, Halogen-, Alkoxy-, Aroxy-,
 Carboxyl-, Carbonsäureester-, Nitro-, primärer,
 sekundärer, tertiärer Amino- oder Sulforest;

n = 1 bis 5;

L¹ = Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder
Antimonatom, gegebenenfalls substituiert;

L² = L¹, wobei in den Formeln a - h L¹ und L² gleich
oder verschieden sein können;

R¹ = Wasserstoffatom, Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen
(gegebenenfalls substituiert), Cycloalkyl-, Phenyl-
(gegebenenfalls substituiert), Aralkyl-, Hetero-
cyclen-, Hydroxyl-, primärer oder sekundärer Amino-
rest;

R² = Wasserstoffatom, Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen,
Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest;

B = -(CH₂-)_n (n = 2-6), gegebenenfalls substituiert,
vorzugsweise durch Alkyl- oder Arylreste, 1,2-
Cycloalkylen-, gegebenenfalls substituierter o-
Phenylen-, 1,8-Naphthylenrest, -CH₂ - L¹ - CH₂ -,
-CH₂ - L¹ - CH₂ - L¹ - CH₂ -, -NH - (CH₂)_n -
NH - (n = 1-4).

Als Nickel(II)-chelate eignen sich insbesondere:

I a) Bis-(salicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-n-dodecylsalicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-cyclohexylsalicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-phenylsalicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-o-chlorphenylsalicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-o-pyridylsalicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-2-methyl-8-chinolyl-salicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(2-aminobenzaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-n-butyl)-2-aminobenzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-phenyl)-2-aminobenzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-o-pyridyl)-2-aminobenzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-8-chinolyl)-2-aminobenzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-n-butyl)-2-diphenylphosphino-benzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-phenyl)-2-diphenylarsino-benzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-o-pyridyl)-2-diphenylstibino-benzaldimino7-Ni(II)

Bis-(3-chlor-5-isopropyl-salicylaldimino)-Ni(II)

Bis-(N-isobutyl)-2-amino-4-methoxy-benzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-o-cumyl)-2-diphenylphosphino-3,4-pyridino-
benzaldimino7-Ni(II)

Bis-(N-cyclohexyl)-2-diethylarsino-3-hydroxy-7-äthyl-
benzaldimino7-Ni(II)

I b) Bis-(2-pyrrolaldimino)-Ni(II)

Bis-(o-chlorphenyl)-2-pyrrolaldimino7-Ni(II)

I c) Bis-(2-hydroxy-azobenzol)-Ni(II)

Bis-(2-amino-4-dimethylamino-azonaphthol)-Ni(II)

II d) (N-β-hydroxyäthyl)-salicylaldimino7-Ni(II)

(N-o-hydroxyphenyl)-salicylaldimino7-Ni(II)

(N-2-methyl)-8-chinolin-salicylaldimino7-Ni(II)

(N-β-hydroxyäthyl)-2-amino-5-nitro-benzaldimino7-Ni(II)

(N-o-hydroxyphenyl)-2-dicyclohexylphosphino-3,5-
dimethyl-7-isopropyl-benzaldimino7-Ni(II)

II e) (N-β-methylamino-äthyl)-2-pyrrolaldimino-7-Ni(II)

II f) 2,2'-Dihydroxy-azobenzol-Ni(II)

2-Hydroxy-2'-amino-azonaphthalin-Ni(II)

4-Chlor-2-amino-benzol-azo-2'-naphthol-Ni(II)

III g) N,N'-Bis-(salicylidene)-äthylen-diamino-Ni(II)

N,N'-Bis-(salicylidene)-o-phenylen-diamino-Ni(II)

N,N'-Bis-(o-aminobenzylidene)-äthylendiamino-Ni(II)

N,N'-Bis-(2-amino-4-carbäthoxyl-benzylidene)-1,8-naphthylendiamino-Ni(II)

N,N'-Bis-(2-hydroxy-7-phenyl-benzylidene)-3-chlor-o-phenylen-diamino-Ni(II)

III h) N,N'-Bis-(2-pyrroliden)-o-phenylen-diamino-Ni(II)

N,N'-Bis-(2-pyrroliden)-1,2-diphenyl-äthylendiamino-Ni(II)

Die Nickel(II)-chelate lassen sich im allgemeinen schnell und einfach herstellen und sind leicht zu reinigen.

Die o-substituierten Arylaldimin- oder Arylketimin-Nickel(II)-chelate (z.B. Salicylaldimin-, o-Amino-benzaldimin-, Pyrrol-~~al~~-aldimin oder o-Hydroxyacetophenonimin-Nickel(II)-chelat) werden erhalten, indem man das in geringem Überschuß vorliegende primäre Amin in polaren Lösungsmitteln wie Äthanol oder Halogenaliphaten mit dem Bis-o-hydroxy- oder Bis-o-amino-benzaldehyd- oder Bis-o-hydroxy- oder Bis-o-amino-arylketon-Nickel(II)-komplex reagieren läßt. Man

kann auch das Metallion in wäßriger oder alkoholischer Lösung homogen mit den jeweiligen Schiffsschen Basen in Gegenwart von Hydroxyl- oder Acetationen oder Ammoniak umsetzen. Die Rohprodukte lassen sich aus einem geeigneten Alkohol oder aus Arylkohlenwasserstoffen umkristallisieren.

Auch die o-Hydroxyazo-Nickel(II)-komplexe, die sich formal von den entsprechenden o-Hydroxyazomethinen dadurch herleiten, daß die CH-Gruppen durch Stickstoffatome ersetzt sind, sind bequem zugänglich. Die organischen Komponenten dieser Komplexe sind seit langem als Farbstoffe bekannt und stellen somit großtechnische Produkte dar, die sich ineinfacher Weise mit Nickelhydroxid bzw. Nickelsalzen und Ammoniak zu den entsprechenden zwei- oder dreizähnigen Chelaten umsetzen und durch Kristallisation rein gewinnen lassen. Ebenso wie die o-Hydroxy- und ähnlich den o-Amino-benzaldiminen geben auch die o-Amino- und o-Pyrrolo-azo-verbindungen mehrzähnige Nickel(II)-chelate. Ihre Darstellung unterscheidet sich grundsätzlich nicht von der der anderen genannten Chelate.

Die Reduktion und Aktivierung der Nickel(II)-chelate wird mit halogenhaltigen aluminiumorganischen Lewis-säuren durchgeführt, denen folgende allgemeine Formeln zugrunde liegen:

$RAlX_2$, $R_3Al_2X_3$ oder R_2AlX .

In den Formeln bedeuten:

X = Fluor, Chlor, Brom oder Jod:

R = Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-,
Aralkyl- oder Aralkenylrest.

Vorzugsweise wird Triäthylaluminiumsesquichlorid verwendet.

Das Atomverhältnis von Nickel aus dem Chelat zum Aluminium aus der Lewissäure liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 4 bis 1 : 20, insbesondere wird mit einem Atomverhältnis von 1 : 10 gearbeitet.

Als Lösungsmittel können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl Halogenkohlenwasserstoffe als auch reine aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Die höchste katalytische Aktivität wird in halogenierten aromatischen und aliphatischen Verbindungen erreicht, wobei diese durch Fluor, Chlor, Brom oder Kombinationen dieser Halogene substituiert sein können. Zur Erzielung besonders hoher Reaktionsgeschwindigkeiten sind die mono- oder disubstituierten Fluor-, Chlor- oder Brombenzole am besten geeignet. Die höhersiedenden Monoalkene lassen sich auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels dimerisieren.

Das Katalysatorsystem wird hergestellt, indem man das Iminnickel(II)-chelat, gelöst oder aufgeschlämmt in dem

Lösungsmittel, in Gegenwart des zu oligomerisierenden Olefins mit der bestimmten Menge Lewissäure bei tiefen Temperaturen umgesetzt.

Die Reaktionstemperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen -20 und +30°C. Es wird insbesondere bei Temperaturen um 20°C gearbeitet. Durch Erniedrigung der Temperatur auf 0 bis -10°C erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit in den überwiegenden Fällen auf das Fünf- bis Zehnfache.

Alkene, die erfindungsgemäß oligomerisiert werden, sind vorzugsweise Äthylen, Propen, Buten-(1), Hexen-(1) und Cyclohexen. Auch Gemische dieser Alkene, wie Äthylen und Hexen-(1) lassen sich oligomerisieren. Bei der Propendimerisation beispielsweise sind die Hauptprodukte Methylpentene und n-Hexene, wobei ein Al-Ni-Verhältnis unter 10 : 1 den Anteil an dimeren Produkten fast in allen Fällen auf über 80 % des umgesetzten Propens erhöht. Mit einer Anzahl der gemäß der Erfindung zu verwendenden Katalysatorsysteme wird eine Ausbeute an n-Hexen von über 40 % erreicht.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem kann sowohl unter Normaldruck als auch bei Überdruck gearbeitet werden. So beträgt beispielsweise bei der Dimerisation von Propen bei einem Druck von etwa 10 atm die Dimerenausbeute über 90 %, die sich bei weiterer Druckerhöhung auf nahezu 100 % steigert.

Das erfindungsgemäß verwendete Katalysatorsystem ist ohne zusätzliche Lewisbasen ungewöhnlich oligomerisationsaktiv und besitzt eine große Stabilität, so daß eine lang andauernde Wirksamkeit garantiert ist. Außerdem weist das erfindungsgemäße Katalysatorsystem insbesondere im Falle des Propens gegenüber den bekannten Normaldrucksystemen eine erheblich verbesserte Selektivität hinsichtlich einer vermehrten n-Hexenbildung auf. Die erfindungsgemäß verwendeten Nickel(II)-chelate sind luft- und feuchtigkeitsstabil. Ihre Synthese ist einfach und wird zum Teil noch außerordentlich billig, da man von Komplexliganden ausgehen kann, die großtechnisch zugänglich sind bzw. leicht in größerem Umfang hergestellt werden können.

Die Erfindung soll anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Oligomerisation von Propen

In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Magnetührer und Gaseinleitungsrohr, werden unter Argonatmosphäre in 100 ml absolutem Chlorbenzol 60 mg (0,2 mMol) Bis-(salicylaldimino)-Ni(II) unter Rühren gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird Argon durch Propen ersetzt und in die propengesättigte Lösung 1,13 ml (5 mMol) Triäthylaluminiumsesquichlorid getropft.

Nach einer kurzen Induktionsperiode setzt eine starke Propenaufnahme, verbunden mit einer raschen Temperaturerhöhung ein. Durch Kühlung wird die Temperatur auf 20°C gehalten. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Hinzutropfen von 3 ml konz. Kalilauge abgebrochen. Die Menge des aufgenommenen Propens wird durch Differenzwägung festgestellt, sie beträgt 49 g. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches ergibt 42 g Hexene. Das entspricht 86 % des Oligomerisats mit einem Anteil von 39,1 % n-Hexen. Der Rest besteht im wesentlichen aus Nonenen.

Gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise werden die Beispiele 2 bis 20 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 21 a:

110,6 mg (0,2 mMol) Bis-(N-n-octylsalicylaldimino)-Ni(II) werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst und in einem 150 ml-Autoklaven in einer Propenatmosphäre mit 0,227 ml (1 mMol) Triäthylaluminiumsesquichlorid versetzt. Danach werden bei Raumtemperatur 100 g Propen unter einem Druck von 10 atm aufgepreßt und 8 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Propen abgeblasen und das Reaktionsgemisch destilliert.

Ausbeute: 29,5 g Dimere, davon 20,2 % n-Hexene und weniger als 2 g höhere Olefine.

Beispiel 21 b:

110,6 mg (0,2 mMol) Bis-(N-n-octylsalicylaldimino)-Ni(II) werden in 20 ml Chlorbenzol gelöst und bei -50°C unter Propen mit 0,227 ml (1 mMol) Triäthylaluminiumsesquichlorid versetzt. Diese Lösung wird in einem Autoklaven vorgelegt auf -50°C gekühlt, mit 100 g Propen beschickt und anschließend 2 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wird das nicht umgesetzte Propen bei -20°C abgeblasen.

Ausbeute: 41,0 g Dimere, davon 24,8 % n-Hexene.

Beispiel 21 c:

110,6 mg (0,2 mMol) Bis-(N-n-octylsalicylaldimino)-Ni(II) werden in 20 ml Chlorbenzol gelöst und bei -50°C unter Propen mit 0,227 ml (1 mMol) Diäthylaluminiumchlorid versetzt. Die gelbgrüne Lösung wird in einem Autoklaven, der mit 100 g Propen beschickt ist, auf 80°C erwärmt und unter einem Druck von 40 atm 12 Std. geschüttelt.

Ausbeute: 21,5 g Dimere und Spuren höherer Oligomerer, davon 35,5 % n-Hexene.

Oligomerisation von Äthylen

Beispiel 22:

82 mg (0,2 mMol) Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II) werden unter anaeroben Bedingungen in 150 ml Chlorbenzol gelöst. Die Lösung wird bei -15°C mit Äthylen

gesättigt und unter kräftigem Rühren mit 495 mg (2,0 mMol) Triäthylaluminiumsesquichlorid in 2 ml Chlorbenzol versetzt. Die Oligomerisation setzt nach einigen Minuten ein. Das verbrauchte Äthylen wird stetig ergänzt. Nachdem 40 l Äthylen bei +5/-10°C innerhalb von etwa 2 Stunden aufgenommen worden sind, wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2,5 ml 25 %iger Kalilauge hydrolysiert, mit Ätzkali getrocknet und durch fraktionierte Destillation in seine Bestandteile zerlegt.

Ausbeute: 30,6 g (61,2 %) Butene

7,0 g (13,9 %) Hexene

12,4 g (24,9 %) Octene

Gemäß der in Beispiel 22 beschriebenen Verfahrensweise werden weitere Versuche mit abgewandeltem Atomverhältnis durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Oligomerisation von Buten-1

Gemäß der in Beispiel 22 beschriebenen Verfahrensweise wird das Beispiel 23 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Oligomerisation von Hexen-1

Beispiel 24:

Unter anaeroben Bedingungen wird zu einer Lösung von 82 mg (0,2 mMol) Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II) in 50 ml Hexen-1 bei -25°C unter Rühren 1,24 g (5 mMol)

Triäthylaluminiumsesquichlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 24 Stunden auf Raumtemperatur gehalten, danach durch Zugabe von 2 ml 1,5 %iger Kalilauge hydrolysiert, getrocknet und durch Destillation getrennt.

Ausbeute: 9,7 g (28,5 %) Dodecene

2,5 g (7,3 %) > Dodecene

Oligomerisation von Cyclohexen

Beispiel 25:

1,03 g (2,5 mMol) Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II) werden in 82 g (1 Mol) Cyclohexen gelöst und bei -15°C unter anaeroben Bedingungen mit einer Lösung von 2,4 g (10 mMol) Triäthylaluminiumsesquichlorid in 10 ml Chlorbenzol unter Rühren versetzt. Hierbei erwärmt sich das Gemisch für kurze Zeit auf etwa 65°C. Es wird etwa 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, alkalisch hydrolysiert und durch Destillation getrennt.

Ausbeute: 17,7 g (21,5 %) Cyclohexyl-Cyclohexen

(Kp.: 124°C/20 Torr)

Cooligomerisation von Äthylen und Hexen-1

Beispiel 26:

Zu einem mit Äthylen gesättigten Lösungsgemisch von 150 ml Chlorbenzol, 65 ml Hexen-1 und 82 mg (0,2 mMol) Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II) werden bei -10/+10°C 1,24 g (5 mMol) Triäthylaluminiumsesquichlorid gegeben. Nachdem 22 l Äthylen innerhalb etwa 1 Stunde

Seit 20 99 556

aufgenommen worden sind, wird die Oligomerisation durch Zugabe von 3 ml 30 %ige Kalilauge abgebrochen und das Gemisch durch Destillation getrennt.

Ausbeute: 26,7 g (37,3 %) Butene

19,4 g (27,1 %) Hexene

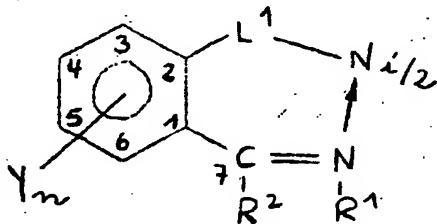
16,9 g (23,7 %) Octene

8,5 g (11,9 %) γC_8

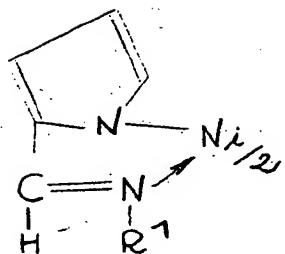
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oligomerisation und Cooligomerisation von Olefinen in einem unpolaren oder schwach polaren Lösungsmittel in Gegenwart von Komplexverbindungen des Nickels und halogenhaltigen aluminiumorganischen Verbindungen in homogener Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man Monoalkene mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen und Cycloalkene mit mindestens 5 C-Atomen oder Gemische dieser Alkene in Gegenwart von zwei-, drei- oder vierzähligen Nickel(II)-chelaten, in denen eine oder zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms durch einen Iminostickstoff besetzt und weitere Ligandenatome Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon sind, umsetzt, wobei das Atomverhältnis von Nickel aus dem Chelat zum Aluminium aus der Lewissäure 1 : 2 bis 1 : 100 beträgt und die Umsetzung bei Temperaturen von -50 bis +100°C und bei einem Druck von 1 bis 40 atm durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Nickel(II)-chelaten mit zweizähnigen Liganden durchgeführt wird, die folgendermaßen aufgebaut sind:

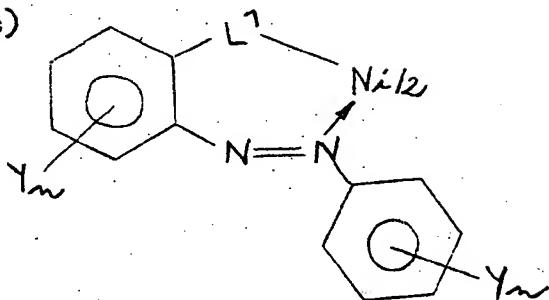
I a)



I b)



I c)



wobei bedeuten:

Y = Wasserstoffatom, Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen,
Aryl-, 3,4- oder 4,5- oder 5,6-Benzo-bzw. Pyri-
dino-, Hydroxyl-, Halogen-, Alkoxy-, Aroxy-,
Carboxyl-, Carbonsäureester-, Nitro-, primärer,
sekundärer oder tertiärer Amino- oder Sulforest;

n = 1 bis 5;

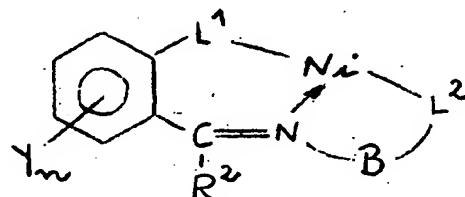
L^1 = Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder
Antimonatom, gegebenenfalls substituiert;

R^1 = Wasserstoffatom, Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen
(gegebenenfalls substituiert), Cycloalkyl-, Phenyl-
(gegebenenfalls substituiert), Aralkyl-, Hetero-
cyclo-, Hydroxyl-, primärer oder sekundärer
Aminorest;

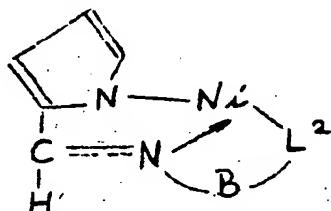
R^2 = Wasserstoffatom, Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen,
Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Nickel(II)-chelaten mit dreizähnigen Liganden durchgeführt wird, die folgendermaßen aufgebaut sind:

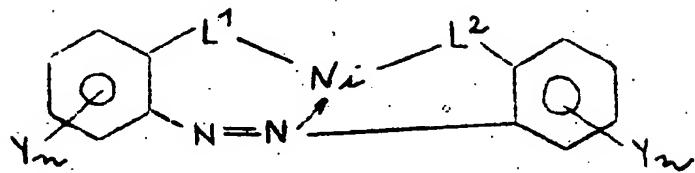
II d)



II e)



II f)



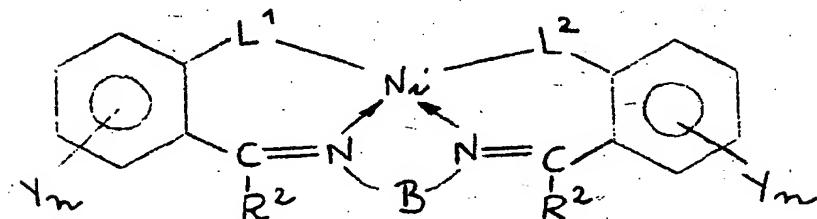
wobei Y, n, L¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben und

L² die gleiche Bedeutung wie L¹ hat, wobei in den allgemeinen Formeln d, f und g L¹ und L² gleich oder verschieden sein können und

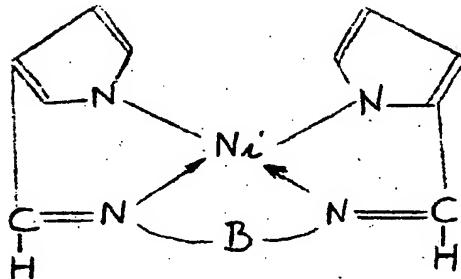
B = -(CH₂)_n (n=2-6), gegebenenfalls substituiert, vorzugsweise durch Alkyl- oder Arylreste, 1,2-Cycloalkylen-, gegebenenfalls substituierter o-Phenylen-, 1,8-Naphthylenrest, -CH₂-L¹-CH₂-, -CH₂-L¹-CH₂-L¹-CH₂-, -NH-(CH₂)_n-NH-(n=1-4) bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Umsetzung in Gegenwart von Nickel(II)-
chelaten mit vierzähnigen Liganden durchgeführt
wird, die folgendermaßen aufgebaut sind:

III g)



III h)



wobei Y, n, L¹, L², R² und B die oben genannte Bedeutung haben.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als Lewissäure Verbindungen der allgemeinen Formeln

RA_2X_2 , $R_3Al_2X_3$ oder R_2AlX verwendet werden,
wobei in den Formeln bedeuten:

X = Fluor, Chlor, Brom oder Jod;

R = Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-,

Aryl-, Aralkyl- oder Aralkenylrest.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lewissäure Triäthylaluminiumsesquichlorid verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis von Nickel aus dem Chelat zum Aluminium aus der Lewissäure bei 1 : 4 bis 1 : 20, vorzugsweise bei 1 : 10, liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen -20 und +30°C, insbesondere bei Temperaturen um 20°C, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Normaldruck durchgeführt wird.

Hierzu S. Blatt Tabellen

Tabelle 1
Oligomerisation von Propen

Beispiel Nr.	Nickel(II)-chelat	Ni:Al	Dimeren- ausbeute [%]	davon n-Hexene [%]	Umsatzgeschwindig- keit kg Propen/g Ni/h	
					7	7
Ia 1	Bis-(salicylaldimino)-Ni(II)	1 : 100	64	48,6	13,0	
		1 : 50	86	39,1	12,1	
		1 : 20	70	28,2	8,1	
		1 : 10	94	34,0	8,9	
		1 : 4	84	31,6	4,8	
Ia 2	Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II)	1 : 100	51	40,2	9,7	
		1 : 50	67	42,7	8,9	
		1 : 10	98	27,4	9,0	
		1 : 4	93	43,3	3,7	
Ia 3	Bis-(N-n-octylsalicylaldimino)-Ni(II)	1 : 100	37,5	33,6	7,3	
		1 : 20	71,5	28,2	9,7	
Ia 4	Bis-(N-n-decylsalicylaldimino)-Ni(II)	1 : 50	66	29,1	7,5	
Ia 5	Bis-(N-cyclohexylsalicylaldimino)-Ni(II)	1 : 50	80	23,5	10,7	
		1 : 10	98,5	25,5	8,1	

Beispiel
Nr.

Nickel (II)-chelat

	Ni:Al	Dimeren- ausbeute [%]	davon n-Hexene [%]	Umsatzgeschwindig- keit kg Propen/g Ni/h
--	-------	-----------------------------	--------------------------	--

Ia 6 Bis-(N-phenylsalicylaldimino)-Ni(II)

1 : 20

83

26,1

6,1

1 : 4

84,5

28,9

4,8

Ia 7 Bis-(N- α -chlorphenylsalicyl-
aldimino)-Ni(II)

1 : 50

77

28,1

13,0

1 : 10

89

30,2

3,3

Ia 8 Bis-(N- α -pyridylsalicylaldimino)-Ni(II)

1 : 50

44

28,4

12,0

1 : 2

80

25,4

6,4

Ia 9 Bis-(N-2-methyl-8-chinolyl-
salicylaldimino)-Ni(II)

1 : 100

63,5

25,3

9,7

1 : 50

53,5

31,6

2,4

Ia 10 N,N'-Bis-(salicylidene)-m-phenylen-
diamino-Ni(II)

1 : 50

70,5

20,0

19,5

1 : 10

94

20,2

6,5

Ib 11 Bis-(2-pyrrolaldimino)-Ni(II)

1 : 50

66

20,9

10,0

1 : 10

82

20,9

7,8

Ic 12 Bis-(2-hydroxy-azobenzol)-Ni(II)

1 : 50

70

17,5

19,5

1 : 10

81

20,4

6,5

IId 13 N- β -Hydroxyäthylsalicylaldimino-Ni(II)

1 : 10

81

20,0

12,1

III 14 N- α -Hydroxyphenylsalicylaldimino-Ni(II)

1 : 10

64

23,9

38,5

1 : 4

72

22,5

7,8

Beispiel Nickel(II)-chelat

Nr.

	Ni:Al	Dimeren- ausbeute [%]	davon n-Hexene [%]	Umsatzgeschwindig- keit kg Propen/g Ni/h
III d 15 N-2-Methyl-8-chinolinsalicyl- aldimino-Ni(II)	1 : 10	94	20,9	8,0
III f 16 2,2'-Dihydroxy-azobenzol-Ni(II)	1 : 2	76,5 80,0	19,5 19,5	13,5 5,0
III g 17 N,N'-Bis-(salicylidene)-äthylen- diamino-Ni(II)	1 : 50	90,0	31,5	2,1
III g 18 N,N'-Bis-(salicylidene)-o-phenylen- diamino-Ni(II)	1 : 50	47,5	38,9	1,9
III h 19 N,N'-Bis-(o-aminobenzyliden)- äthyldendiamino-Ni(II)	1 : 10	89,2 86	24,2 30	14,4 1,0
III h 20 N,N'-Bis-(2-pyrroliden)-o-phenylen- diamino-Ni(II)	1 : 10	57 85	23,9 22,2	8,0 7,4

Tabelle 2
Oligomerisation von Äthylen

Nickel(II)-chelat: Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II)
 Lewissäure: Triäthylaluminiumsesquichlorid
 Temperatur: / ~10 / +5°C

Beispiel Nr.	Ni:Al	Lösungsmittel 150 ml	Butene [%]	Hexene [%]	Octene [%]	Umsatzgeschwin- digkeit kg Äthylen/g Ni/h
29	1 : 4	C ₆ H ₅ Cl	91,6	8,4	-	27,5
	1 : 10	C ₆ H ₅ Cl	72,2	18,9	8,9	44,7
	1 : 20	C ₆ H ₅ Cl	61,2	13,9	24,9	51,6
	1 : 50	C ₆ H ₅ Cl	57,3	13,5	29,2	82,6
	1 : 100	C ₆ H ₅ Cl	43,1	11,7	45,2	35,4
	1 : 50	Toluol	100,0	-	-	13,8

Tabelle 3

Oligomerisation von Buten - 1

Nickel(II)-chelat:

Bis-(N-n-butylsalicylaldimino)-Ni(II)

150 ml Chlorbenzol

Lösungsmittel:

Triäthyllaluminiumsesquichlorid

Lewisäure:

Temperatur: -15 / -5 °C

Beispiel Nr.	N1:A1	Buten [%] 7	Octen [%] 7	Dodecen [%] 7		Umsatzgeschwindigkeit kg Buten-1/g Ni/h
				>	Dodecen	
23	1 : 50	9,8	1,4	12,3	76,5	23
	1 : 20	11,1	1,0	21,8	66,1	22,7
	1 : 10	17,6	3,5	25,8	53,5	20,6